

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 4535

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

M. Mario NARDIN

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES



SUJET DE LA THÈSE :

La purification des métaux du groupe du fer
(Fe, Ni, Co et Mn) et du cuivre par chromatographie
d'échange d'ions et par électrolyse.



Soutenue le 23 juin 1970 devant la commission d'examen.

M. G. CHAUDRON	Président
M. R. COLLONGUES	} Examineurs
M. J. TALBOT	
M ^{me} S. TALBOT-BESNARD	Invitée

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

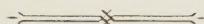
présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

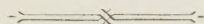
M. Mario NARDIN

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES



SUJET DE LA THÈSE :

La purification des métaux du groupe du fer
(Fe, Ni, Co et Mn) et du cuivre par chromatographie
d'échange d'ions et par électrolyse.



Soutenue le 23 juin 1970 devant la commission d'examen.

M. G. CHAUDRON	Président
M. R. COLLONGUES	} Examinateurs
M. J. TALBOT	
M ^{me} S. TALBOT-BESNARD	Invitée

Digitized by the Internet Archive
in 2026



Purification par échange d'ions des sels de manganèse et obtention du métal de haute pureté^(*)

par M. NARDIN (**)

RÉSUMÉ

La chromatographie d'échange d'ions s'est révélée très efficace pour la purification poussée du chlorure de nickel neutre, en particulier vis-à-vis des impuretés qui ne se séparent pas par fusion de zone (1). Nous exposons dans le présent travail la purification du chlorure de manganèse par cette technique. L'étude que nous avons faite montre qu'il est plus favorable d'opérer en milieu chlorure neutre qu'en milieu acide HCl. La purification en milieu acide sulfurique n'est pas à recommander. Le métal obtenu par réduction calciothermique du chlorure de manganèse neutre est de haute pureté; la plupart des impuretés métalliques y sont amenées à une teneur de l'ordre de 10^{-6} . Le soufre passe de $2\ 100 \cdot 10^{-6}$ dans le métal de départ à $0,5 \cdot 10^{-6}$.

Dans une étude antérieure, nous avons mis au point un procédé de purification du chlorure de nickel par la technique de la chromatographie d'échange d'ions en milieu acide chlorhydrique et chlorure de nickel neutre. Ce procédé nous a permis d'obtenir un nickel de haute pureté (1). Nous avons cherché à généraliser cette technique en l'appliquant au raffinage d'autres métaux (2, 3, 4) et le présent travail apporte les résultats obtenus dans le cas du manganèse.

Des recherches effectuées au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry ont montré que certaines propriétés du métal comme la température de recristallisation et les caractéristiques magnétiques étaient très sensibles à la pureté du métal (4, 5); il était donc intéressant d'obtenir un manganèse de haute pureté.

La purification des solutions de sels de manganèse par voie chimique et par électrolyse en milieu sulfate conduit à un métal de titre 99,9 et parfois même inférieur à cette valeur (6, 7). Nous nous sommes proposé d'appliquer la technique de la chromatographie d'échange d'ions pour obtenir un métal de haute pureté. Les teneurs en impuretés du métal de départ sont indiquées sur le tableau I.

(*) Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie. Paris (octobre 1969). Manuscrit reçu le 26 février 1970.

(**) C.E.C.M. Vitry-sur-Seine.

TABLEAU I

Teneurs en 10^{-6} des impuretés du métal de départ

Cuivre	80
Zinc	20
Fer	80
Tungstène	100
Molybdène	100
Soufre	2 100
Carbone	125

PRINCIPE DE LA SÉPARATION DES IMPURETÉS PAR ÉCHANGE D'IONS. CHROMATOGRAMME

La séparation des impuretés dans un milieu donné est basée sur la fixation sélective des éléments sur la résine mise en contact avec la solution. Cette fixation est caractérisée par une valeur appelée coefficient de partage définie (8, 1) par le rapport :

$$\lambda_m = \frac{\text{Quantité d'élément adsorbé dans 1 g de résine sèche}}{\text{Quantité d'élément contenu dans 1 ml de solution}}$$

nous appelons λ_m le coefficient de partage massique (il se rapporte à la masse de la résine), alors que λ_v appelé coefficient de partage volumique, se rapporte à 1 ml de lit de résine. Les deux coefficients de partage sont liés par la relation :

$$\lambda_v = \delta \lambda_m \quad [1]$$

où δ , la densité relative de la résine, représente le poids de résine sèche correspondant à 1 ml de lit de résine.

Dans les séparations sur colonne, il est plus commode de considérer le coefficient d'élution E d'un élément (1, 9) défini par la formule :

$$E = \frac{l \times A}{v} \quad [2]$$

l est la distance qu'a parcouru l'élément adsorbé après qu'un volume v de l'éluant ait traversé la colonne de résine dont la section est A . On a d'autre part la relation :

$$E = \frac{1}{\beta + \lambda_v} \quad [3]$$

β est la fraction d'espace interstitiel relative à la résine humide. Sa valeur varie très légèrement avec l'état de la résine. Pour $\beta = 0,45$ et $\lambda_v = 0$ E est maximal et égal $1/0,45 \approx 2,2$.

La progression des éléments le long d'une colonne peut s'exprimer par la relation [2] ou par la relation [1]

$$l = \frac{E \cdot D}{A} \cdot t \quad [4]$$

D est le débit de la solution qui est maintenu sensiblement constant. A chaque élément correspond un coefficient d'élution E mesuré directement sur la colonne avec la relation [2] ou [4] ou calculé par la relation [3].

L'ensemble des droites représentant $l = f(t)$ ou $l = f(v)$ relation [4] ou [2], constitue le chromatogramme de la purification.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Nous avons utilisé une résine échangeuse fortement basique la Dowex 1 $\times$ 8 et une résine fortement acide la Dowex 50 W $\times$ 8 avec une granulométrie fine (200-400 mesh) afin d'augmenter leur efficacité. La résine est préalablement traitée afin de la débarrasser des impuretés qu'elle contient. Elle est donc mise en suspension dans l'eau dans une colonne de verre et lavée à contre-courant d'eau permutée, dont le débit est réglé de telle sorte que l'expansion du lit de résine soit voisin de 50 %. Ce lavage élimine les particules fines en suspension. La résine subit ensuite quelques cycles de purification comprenant chacun un traitement à l'acide chlorhydrique à différentes concentrations puis à l'eau distillée.

La solution de chlorure de manganèse est préparée de la manière suivante : dans un ballon plongé dans

l'eau glacée on introduit la quantité de manganèse métallique à dissoudre et la quantité d'eau nécessaire. La quantité calculée d'acide HCl concentré est ajoutée goutte à goutte.

ANALYSES ET DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES COEFFICIENTS D'ÉLUTION ET DE PARTAGE

La solution de manganèse est dosée par complexométrie à l'EDTA. La concentration en acide est déterminée par titrage avec une solution de soude en présence de bleu de bromophénol. Les analyses du métal sont réalisées par radioactivation d'après un schéma semblable à celui du fer et du nickel (10, 11).

Comme nous devons opérer en solution acide saturée en Mn (II) ou dans des solutions relativement concentrées en chlorure de manganèse neutre, il a été nécessaire de déterminer expérimentalement les valeurs de λ et de E des différents éléments, car les données de la bibliographie correspondent à des solutions d'acide HCl ou H₂SO₄ dans lesquelles l'élément considéré se trouve à l'état de traces (9, 12, 13, 14, 15).

Le coefficient d'élution E d'un élément est déterminé en construisant expérimentalement le chromatogramme et en appliquant les relations 2 et 4. Le coefficient de partage de l'élément est déterminé par la méthode de la saturation de la résine, soit sur la colonne, soit par simple équilibre (1).

L'emploi des radiotraceurs permet de déterminer commodément les coefficients limites de partage. Nous avons utilisé les radiotraceurs suivants :

⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁴Cu, ⁶⁵Ni, ⁶⁵Zn, ⁹⁹Mo, ¹⁸⁵W

SÉPARATION DES IMPURETÉS DU MANGANÈSE EN SOLUTION DE CHLORURE ET DE SULFATE

La purification du manganèse peut s'effectuer par séparation des impuretés par échange d'ions en milieu acide chlorhydrique, sulfurique et chlorure de manganèse neutre.

En milieu acide chlorhydrique.

Afin de déterminer s'il est possible de séparer les impuretés majeures du manganèse telles que Fe, Cu, Co, en milieu acide HCl, nous avons déterminé le coefficient de partage λ_v de ces éléments et celui du manganèse Mn (II), sur la résine Dowex 1 $\times$ 8 (tabl. II).



TABLEAU II

Partage de certains éléments en solution HCl saturée en $MnCl_2$

Normalité en HCl	1 - 5	6	8	10	11
Ni (II)	0	0	0	0	0
Co (II)	0	30	70	61	50
Fe (II)	0	0	16	20	25
Cu (II)	10	6	5	6	3
Mn (II)	0	0	9	10	12

Nous voyons que le nickel n'est pas adsorbé par la résine Dowex 1 $\times$ 8 pour toute la gamme d'acidités HCl. Les autres éléments (Co (II), Fe (II), Cu (II)), sont légèrement fixés sur la résine et leur séparation, théoriquement possible, sera difficile car sur la colonne on a un étalement de la solution $MnCl_2 + HCl$ qui entraîne une diminution de la concentration en $MnCl_2$. Dans ces conditions les coefficients de partage des éléments diminuent encore, et parfois sensiblement, en particulier pour le Co (II).

En milieu acide sulfurique.

La purification d'une solution d'acide sulfurique saturée en sulfate de manganèse aurait l'avantage d'être soumise directement à l'électrolyse ce qui évite toutes sortes d'opérations supplémentaires, sources permanentes de pollution.

Pour déterminer le partage des principales impuretés du manganèse en milieu acide sulfurique, nous avons choisi deux solutions de 0,5 et 1 N H_2SO_4 saturées en sulfate de manganèse. Le tableau III donne les valeurs des coefficients de partage λ_v des éléments étudiés pour la résine Dowex 1 $\times$ 8.

TABLEAU III

Valeurs des coefficients de partage λ_v de certaines impuretés en milieu sulfate de manganèse - acide sulfurique.

Normalités en H_2SO_4	0,5 N	1 N
Cr (III)	2	1
Cr (VI)	10 000	2 000
Mo (VI)	1 000	700
W (VI)	800	300
Fe (III)	50	20
Fe (II)	0	0
Zn (II)	0	0
Cu (II)	0	0
Mn (II)	0	0
Ni	0	0
Co	0	0

Ces valeurs montrent que les impuretés majeures du manganèse telles que le cuivre, le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, etc., ne sont pas fixées sur la résine Dowex 1 $\times$ 8 et que leur séparation du manganèse est impossible dans ces conditions. La même conclusion est apportée par l'analyse des valeurs des coefficients de partage des éléments déterminés en milieu acide sulfurique pur (14, 15).

Pour voir le sens de la variation de l'adsorption avec les acidités croissantes, nous avons choisi d'étudier le partage de Mo (VI), W (VI) et Fe (III) en milieu H_2SO_4 saturé en $MnSO_4$ sur la résine Dowex 1 $\times$ 8 (fig. 1). Nous voyons que l'adsorption diminue pour les acidités croissantes. Après cette étude en milieu acide HCl et H_2SO_4 où les séparations des impuretés du manganèse sont peu favorables, nous nous sommes orientés vers le milieu chlorure neutre de manganèse.

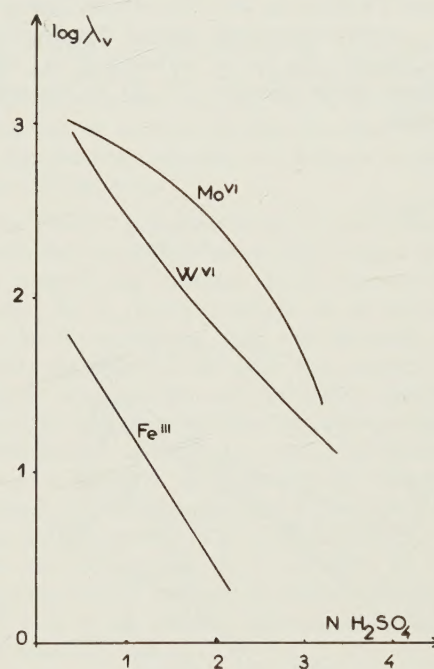


FIG. 1. — Variation du coefficient de partage λ_v de Fe (III), Mo (VI) et de W (VI) en milieu H_2SO_4 saturé en Mn (II). Résine Dowex 1 $\times$ 8.

Milieu chlorure de manganèse neutre.

Nous avons montré dans une étude précédente qu'en milieu neutre des chlorures métalliques, il peut exister une adsorption des éléments qui pour certains d'entre eux est plus grande qu'en milieu HCl à la même normalité en chlorure (1). Dans ce dernier milieu, les ions Cl^- peuvent jouer le rôle de complexant et favoriser la fixation des éléments sur la résine. On peut, de plus, s'attendre à une modification dans l'adsorption par la résine et éventuellement à une exaltation du phénomène du fait de la variation dans la force de formation de paires d'ions entre le cation Mn^{2+} d'une part et le complexe anionique d'autre part. Ce phénomène d'exaltation de l'adsorption a été également observé par cer-

tains auteurs dans les milieux chlorures tels que le chlorure de Li, Al, Ca, etc. (16, 17, 18).

Nous avons donc étudié le partage de certains éléments entre une résine échangeuse d'ions Dowex 1 $\times$ 8 et une résine échangeuse de cations Dowex 50 W $\times$ 8 et les solutions neutres de MnCl_2 de concentrations croissantes.

Adsorption des éléments par la résine Dowex 1 $\times$ 8.

Nous présentons sur la figure 2 les résultats de ces partages. Les courbes représentent la variation du coefficient de partage des éléments entre la résine et la solution en fonction de la concentration en chlorure exprimée en normalité en Cl^- . Afin d'avoir une comparaison avec l'adsorption des éléments en milieu acide pur, nous y avons également reporté des résultats de Krauss et Coll. (9, 13) sur la variation de λ_v obtenus avec la même résine Dowex 1 $\times$ 10 et les solutions chlorhydriques.

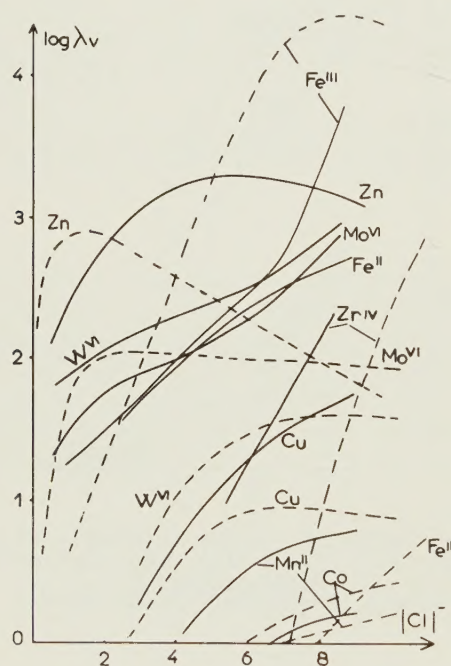


FIG. 2. — Fixation des éléments dans une résine échangeuse d'anions Dowex 1 $\times$ 8 en milieu HCl (trait discontinu) et en milieu MnCl_2 (trait continu).

La figure 2 montre que les éléments dont le log du coefficient de partage λ_v est supérieur à 1,6 tels que Fe (II), Mo (VI), Zr (IV), Zn (II), Fe (III), etc., sont bien fixés sur la résine et donc facilement séparés du manganèse. Le Cu (II), ($\lambda_v \approx 58$), limite par son comportement la quantité de solution MnCl_2 à passer sur la colonne. Le Co (II) sort bien avant Mn (II).

Pour la résine anionique Dowex 1 $\times$ 8, des éléments fortement adsorbés en milieu acide HCl , le sont en général dans le milieu MnCl_2 et il en est de même pour les éléments faiblement adsorbés. Cependant, la valeur

absolue de l'adsorption n'est pas toujours la même dans les deux milieux acide et chlorure. En outre, pour certains éléments tels que le zinc, le molybdène, le tungstène, le cuivre, etc., l'adsorption se trouve fortement exaltée en milieu chlorure. Pour le zinc, le molybdène et le tungstène, même l'allure de la courbe est affectée. Le nickel n'est pas adsorbé dans ce dernier milieu. Le cobalt subit une forte diminution de l'adsorption même pour des solutions neutres saturées.

Afin d'effectuer une comparaison entre les adsorptions en milieu chlorure neutre et acide chlorhydrique, nous avons dressé le tableau IV, comparatif de l'adsorption. Dans ce tableau, nous représentons les coefficients de partage des éléments étudiés relatifs à ces deux milieux pour une normalité de 8,5 HCl . Soit λ le coefficient trouvé pour le milieu chlorure saturé et λ' celui trouvé pour le milieu acide HCl 8,5 N. L'importance du phénomène d'exaltation dans l'adsorption de chaque élément peut être chiffrée par le facteur d'exaltation $\phi = \lambda/\lambda'$ que nous indiquons dans ce tableau. Nous voyons que ce facteur est loin d'être négligeable pour beaucoup d'éléments. Lorsque le facteur ϕ est relativement peu important (< 4), il y a lieu de le considérer avec une certaine réserve du fait de la différence du taux de pontage (1) des résines comparées, car l'affinité des résines pour un élément donné varie en effet plus ou moins avec le taux de pontage de la résine, toutes conditions égales d'ailleurs.

TABLEAU IV

Eléments adsorbés	λ' milieu acide 8,5 HCl	λ_v milieu MnCl_2 neutre 8,5 Cl^-	$\phi = \frac{\lambda_v}{\lambda'}$
Zn (II)	100	1 800	18
Mo (VI)	95	800	8,4
W (VI)	40	900	22,5
Cu (II)	8,5	58	6,7
Fe (III)	25 000	2 000	—
Zr (IV)	9	200	22,2
Co (II)	0,5	0,7	—
Mn (II)	0	4	—
Ni (II)	0	0	0

Adsorption des éléments par la résine Dowex 50 W $\times$ 8.

Le volume du lit de résine Dowex 1 $\times$ 8 reste à peu près constant lors des passages des solutions d'acide HCl saturé en NiCl_2 ou de NiCl_2 neutre (1), il en est de même pour le passage d'une solution de MnCl_2 neutre et concentrée, alors que pour certaines résines cationiques on a observé des variations de volume du lit de la résine quand on change le milieu où se trouve la résine (1, 20).

La connaissance du comportement de la résine Dowex 50 W $\times$ 8 est utile pour le calcul des colonnes de purification : 0,43 g de résine Dowex 50 W $\times$ 8 sèche

mis dans l'eau donne 1 ml de lit. La densité relative de la résine mise en position H^+ en milieu eau pure bidistillée est prise comme unité de densité et notée δ .

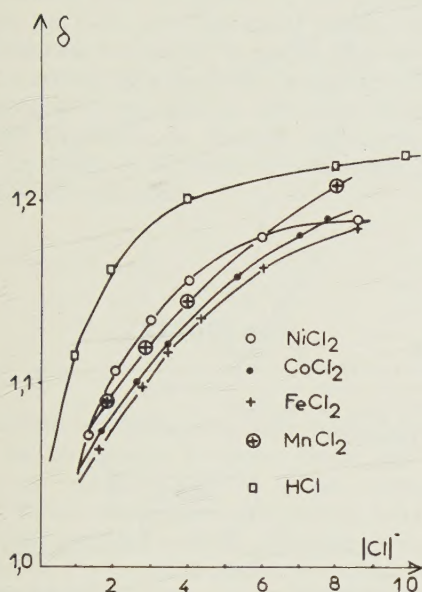


FIG. 3. — Densité relative de la résine Dowex 50 W $\times$ 8 en milieu chlorure des métaux du groupe du fer et en milieu acide HCl.

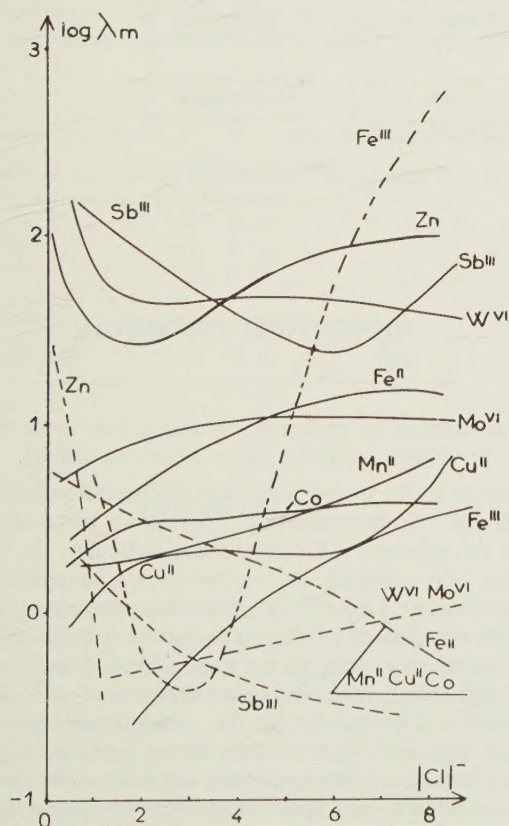


FIG. 4. — Fixation des éléments dans une résine échangeuse de cations Dowex 50 W $\times$ 8 en milieu acide HCl (trait discontinu) et en milieu $MnCl_2$ (trait continu).

Nous avons mesuré la variation du volume du lit de résine en fonction de la normalité des solutions exprimée en Cl^- et calculé la densité relative : sur la figure 3 nous présentons la variation de δ en fonction de la concentration en chlorures exprimée en $N - Cl^-$.

Pour mieux comprendre le comportement de la résine Dowex 50 W $\times$ 8 en milieu chlorure neutre, nous avons mesuré la variation de δ en milieu chlorures des métaux du groupe de fer (Mn (II), Fe (II), Co (II) et Ni (II)) et en milieu acide HCl (fig. 3). Nous voyons que la variation n'est pas négligeable avec l'augmentation de la concentration en chlorure, mais qu'elle varie très peu d'un chlorure à l'autre.

Pour l'étude de l'adsorption des éléments par la résine Dowex 50 W $\times$ 8 en milieu neutre de chlorure de manganèse, nous avons choisi le coefficient de partage massique λ_m qui élimine les erreurs dues à la variation du δ .

Sur la figure 4 nous présentons la variation du coefficient de partage λ_m de certains éléments tels que Co (II), Cu (II), Mo (VI), Zn (II), W (VI), Sb (III), etc., en fonction de la concentration en chlorure de manganèse exprimée en normalité en chlorure et pour la résine Dowex 50 W $\times$ 8.

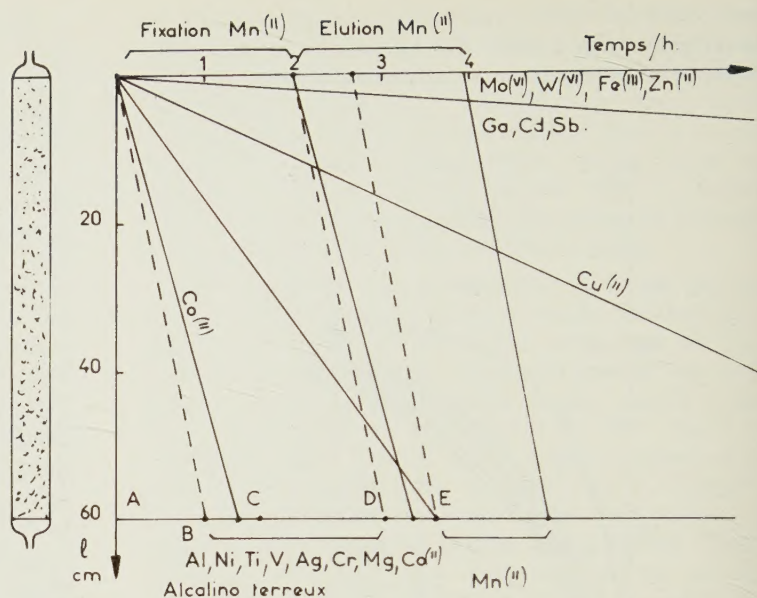
Afin d'avoir une comparaison avec l'adsorption de ces éléments en milieu acide HCl, nous y avons également reporté des résultats de F. Nelson (21) sur la variation de λ_m entre la résine et la solution d'acide HCl. Nous constatons que des éléments faiblement adsorbés en milieu acide HCl sont adsorbés en milieu chlorure. L'adsorption est fortement exaltée pour la plupart des éléments étudiés. Le métal de base Mn (II) est faiblement adsorbé ($\lambda_m \approx 6$). La résine est vite saturée en Mn (II), et la plupart du manganèse passe tandis que les éléments tels que W (VI), Sb (III), Zn (II), même Fe (II) et Mo (VI) sont retenus sur la résine. Donc lors du passage de la solution de chlorure de manganèse sur la colonne de résine cationique Dowex 50 W $\times$ 8, il est possible d'avoir un certain degré de purification du $MnCl_2$.

Application.

L'étude de l'adsorption des éléments en milieu $MnCl_2$ neutre et concentré par les résines anioniques, la Dowex 1 $\times$ 8 et cationique la Dowex 50 W $\times$ 8, montre que la purification du $MnCl_2$ est plus efficace sur les colonnes de résine anionique. Les autres milieux acide HCl saturé en $MnCl_2$ et acide H_2SO_4 saturé en $MnSO_4$, offrent moins de possibilités pour la purification des solutions de manganèse.

Nous avons donc choisi d'effectuer la purification d'une solution de chlorure de manganèse par passages successifs sur résine cationique, puis sur résine anionique. Pour tracer le chromatogramme de la purification sur résine anionique, nous avons étudié le déplacement du front de Mn (II) lors du passage de la solution sur la colonne. Etant donné que ce front est pratiquement invisible sur la colonne, nous avons utilisé d'une part, le traceur radioactif ^{54}Mn et d'autre part, le dosage par complexométrie du manganèse dans les fractions d'éluant

FIG. 5. — Chromatogramme représentant la progression de divers éléments dans la résine Dowex 1 × 8 en fonction du temps.



pour détecter la sortie du manganèse de la colonne. Nous avons utilisé la même technique pour le nickel et pour le cobalt (le cobalt et le nickel sont ajoutés à une teneur de 5-6 mg/ml pour permettre le dosage par complexométrie).

Nos résultats nous ont servi à construire le chromatogramme de la figure 5 qui illustre d'une part la dynamique de la colonne et d'autre part les gammes des éléments éliminés lors des opérations de purification. Les lignes en pointillés, parallèles à la ligne OB, représentent la progression du front des solutions. Les éléments qui ne sont pas adsorbés par la résine sont éliminés entre les points B et D : Al (III), Ni (II), Ti (III), Ag (I), Cr (III), Co (II), les alcalins et les alcalino-terreux. Les éléments figurés par les droites de faible pente sont ceux qui sont fortement adsorbés : Fe (III), Mo (VI), W (VI), Zn (II), Sb (V), Sb (III), Ga (III), U (VI), etc. L'élution du Mn (II) est réalisée avec de l'eau bidistillée provenant d'un appareil de distillation à pression atmosphérique en quartz.

Le mode opératoire est le suivant :

La solution de chlorure de manganèse neutre et concentrée (230 mg Mn/ml environ) est passée sur une colonne de résine cationique la Dowex 50 W × 8. Après le passage de la solution, la résine est lavée à l'acide HCl pur 3 N et ensuite avec de l'eau permutée.

Après cette purification préliminaire de la solution de $MnCl_2$, elle est passée sur la colonne de résine anionique Dowex 1 × 8. Avant la fixation du Mn (II), on met la résine sous forme Cl^- en faisant passer dans la colonne une solution d'acide HCl 0,1 N. Après l'élution du Mn (II) on élue Mo (VI), Fe (III), W (VI), Zn (II) par l'acide HCl 0,5 N et on lave ensuite la résine avec de l'eau permutée.

En résumé, le passage de la solution de chlorure de manganèse neutre et concentrée (8,5 N- Cl^- environ) sur les colonnes de résine cationique Dowex 50 W × 8 et anionique Dowex 1 × 8 permet de séparer le manganèse d'un grand nombre d'éléments.

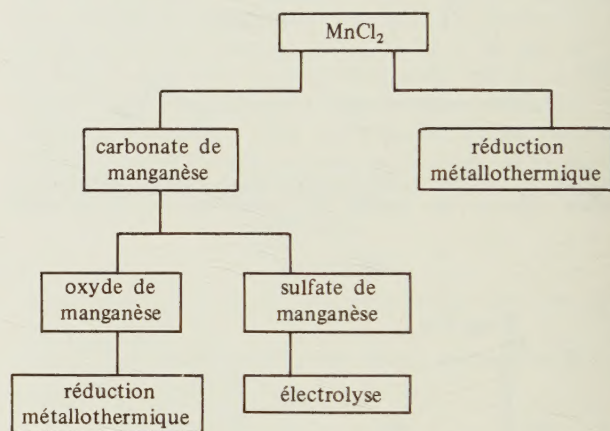


FIG. 6. — Schéma de la transformation du chlorure de manganèse en métal.

OBTENTION DU MÉTAL

La solution de chlorure de manganèse ainsi raffinée sert de matière première pour obtenir le métal.

Sur la figure 6 nous représentons les différentes possibilités de transformation du chlorure en métal. La solution de chlorure additionnée de carbonate de sodium donne un précipité de carbonate de manganèse. Le carbonate est lavé à l'eau chaude puis froide. Le carbonate est décomposé thermiquement à 500 °C et l'oxyde de manganèse ainsi obtenu peut être réduit par un procédé métallothermique, soit transformé en sulfate et soumis à l'électrolyse (6, 7). Nous avons renoncé à l'électrolyse en milieu sulfate d'une part, parce que la transformation chlorure sulfate est une source de pollution et d'autre part, parce que le métal obtenu contient une grande quantité de soufre ($\approx 2\,000 \cdot 10^{-6}$).

Pour éviter des opérations supplémentaires après la purification, nous avons soumis la solution de chlorure

à l'évaporation à l'air. Finalement, nous avons obtenu un chlorure de manganèse partiellement oxydé qui est soumis directement à la réduction. Le chlorure est broyé, mélangé intimement avec la quantité de calcium métallique nécessaire pour la réduction, puis introduit dans un creuset en CaO. Les opérations doivent être effectuées rapidement à cause de la grande hygroscopicité du $MnCl_2$. Le creuset est chauffé de l'extérieur à l'aide d'un four électrique à résistance et quand la température a atteint 400 °C environ, la réaction exothermique se déclenche. Le métal et la scorie sont décantés par différence de poids spécifique.

RÉSULTATS

Nous avons choisi la réduction calciothermique du chlorure de manganèse. Le métal obtenu est soumis à l'analyse par radioactivation à la pile atomique. Le tableau V donne une analyse typique d'un métal obtenu. Nous voyons que les impuretés principales du métal ont une teneur de l'ordre de la partie par million. La baisse importante de la teneur en soufre provient, en partie, du fait que pendant la dissolution du métal dans l'acide chlorhydrique, une bonne quantité de soufre est éliminée sous forme de SH_2 . Le soufre qui reste en solution est éliminé par les opérations d'échange d'ions. Le procédé calciothermique que nous avons choisi est favorable à une désulfuration du métal. La teneur en carbone du manganèse obtenu est de l'ordre de 800 à 900 ppm.

TABLEAU V

Teneurs en impuretés (en 10^{-6}) d'un manganèse raffiné par échange d'ions.

Cu	1,5	W	2
Ga	3,0	Fe	6
Zn	0,5	Co	< 0,1
Au	0,01	S	0,5
Mo	3	C	800

CONCLUSION

Nous avons montré que la purification du chlorure de manganèse par échange d'ions est très efficace. Cette méthode a permis d'éliminer une grande quantité d'impuretés qui se trouvent dans le métal initial. La méthode a l'avantage de donner un métal assez pur et sans soufre qui pourra servir pour des purifications ultérieures par des procédés purement physiques comme la fusion de zone ou la distillation sous vide.

Notre étude sur l'adsorption des impuretés par les résines échangeuses d'ions montre que la séparation du manganèse de ses impuretés est réalisable en milieu chlorure neutre de manganèse avec le maximum d'efficacité et sur les résines Dowex 1 × 8 et Dowex W × 8.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Monsieur le Professeur G. Chaudron, qui nous a orienté vers la purification de ce métal dans le service de Madame Talbot, pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches ainsi qu'au personnel du C.E.C.M. qui a contribué à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. NARDIN, A.M. WACHE et VU QUANG KINH. — *Mém. Sci. Rev. Mét.*, **66** (1969), 311.
- (2) VU QUANG KINH, G. LANGERON et M. NARDIN. — Communication aux Journées Métallurgiques d'Automne, 9 oct. 1969, n° 147. (Purification du molybdène par échange d'ions).
- (3) J. LE HERICY, M. NARDIN et VU QUANG KINH. — *C.R. Acad. Sci. Paris*, **269** (1969), 224.
- (4) G. CHAUDRON. — *J. Inst. of Metals*, **7b** (1949), 1; *Rev. Métal.* **47** (1950), 93.
- (5) Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Paris 12-14 oct. 1959. Publ. C.N.R.S. 1960.
- (6) C.L. MANTELL. — *Trans Electrochem. Soc.*, **92** (1948), 232.
- (7) T. BANERGIE. — *J. Sci. Research Ind.*, **12** (1953), 457.
- (8) J. MARINSKY. — *Ion exchange* Ed. M. Dekker Inc N.Y. (1966), 108.
- (9) K.A. KRAUS et G.E. MOORE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** (1953), 1460.
- (10) J. TALBOT, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON. — *C.R. Acad. Sci. Paris*, **244** (1957), 1577.
- (11) N. DESCHAMPS. — Thèse Paris 1966.
- (12) G.E. MOORE, K.A. KRAUSS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **74** (1952), 843.
- (13) K.A. KRAUS et G. NELSON. — *Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy Genève* (1956), 113.
- (14) F.W.E. STRELOW, C.J.C. BOTHMA. — *Anal. Chem.*, **39** (1957), 595.
- (15) L. DANIELSSON. — *Acta Chem. Scand.*, **19** (1965), 670.
- (16) Handbook of Chemistry and Physics Cleveland Ohio (1950), 522.
- (17) R.A. HORNE. — *J. Phys. Chem.*, **6** (1957), 1651 et **62** (1958), 873.
- (18) F. NELSON et K.A. KRAUSS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **76** (1954), 5916.
- (19) J.L. RYAN et E.J. WHEELWRIGHT. — *Ind. Eng. Chem.*, **51** (1959), 60.
- (20) C. CALMON. — *Anal. Chem.*, **24** (1952), 1456.
- (21) F. NELSON, T. MURASE et K. KRAUS. — *J. Chromatog.*, **13** (1964), 503.

